



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 00 698 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 00 698.5
㉔ Anmeldetag: 10. 1. 98
㉕ Offenlegungstag: 15. 7. 99

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 G 69/44
C 08 G 81/00
C 08 L 77/12
C 08 J 5/00
C 08 J 5/18
C 08 J 9/16
D 01 F 6/82
D 04 H 1/00

DE 198 00 698 A 1

// C08G 63/16,63/06, 69/14,69/26,C12P 7/18,7/44,7/42,13/00, 17/02,17/10,C05F 17/00

㉑ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉒ Erfinder:
Timmermann, Ralf, Dipl.-Chem. Dr., 47800 Krefeld,
DE; Voigt, Michael, Dipl.-Chem. Dr., 47239
Duisburg, DE; Schulz-Schlitte, Wolfgang,
Dipl.-Chem. Dr., 40764 Langenfeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Biologisch abbaubare Polyesteramide mit blockartig aufgebauten Polyester- und Polyamid-Segmenten

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung sind blockartig aufgebaute Polyesteramide mit Amid- oder Esterstruktur, die folgende Monomere enthalten:

- aliphatische Dialkohole oder cycloaliphatische Diole und/oder
- aliphatische Dicarbonsäure auch in Form ihrer jeweiligen Ester und/oder
- aromatische Dicarbonsäuren auch in der Form ihrer jeweiligen Ester und/oder
- Hydroxycarbonsäuren und Lactone und/oder
- Aminoalkohole und/oder
- cyclische Lactame und/oder
- ω -Aminocarbonsäuren und/oder
- Mischungen (1 : 1 Salze) aus Dicarbonsäuren und Diaminen,

wobei die Polyesteramide durch Polykondensation eines hydroxyl-, säure- oder esterterminierten Esterblocks und eines aminosäure- oder esterterminierten Amidblocks erhältlich sind und wobei der Estergehalt des Polyesteramids zwischen 20 und 80 Gew.-% und der Amidgehalt 80 bis 20 Gew.-% beträgt.

DE 198 00 698 A 1

Kompostierbare aliphatische Polyesteramide sind bekannt (z. B. EP-A 641 817). Kompostierbare aliphatisch-aromatische Polyesteramide sind ebenfalls beschrieben (WO 92/21689, WO 96/21690, WO 96/21691 und WO 96/21692).

Diese beschriebenen Strukturen sind rein statistisch aufgebaut und weisen keinerlei segmentierten Blockaufbau auf.

Blockartig aufgebaute Polyesteramide sind ebenfalls bekannt. In der EP-A 717 064, JP 0 430 6229, JP 0 701 0988 und JP 0 715 7557 werden blockartig aufgebaute Polyesteramide durch Umesterungs-/Umamidierungsreaktionen von höhermolekularen Polyamiden mit höhermolekularen Polyesterestern beschrieben. Solche Reaktionen sind nur schwer reproduzierbar, da der Grad der Reaktionen sehr stark von den Verarbeitungsbedingungen abhängt. Solche blockartig aufgebauten Polyesteramide sind jedoch nicht ausreichend biologisch abbaubar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, blockartig segmentierte Polyesteramide bereitzustellen, die vollständig biologisch und enzymatisch abbaubar sind.

Es wurde gefunden, daß säure-, ester-, hydroxyl- bzw. aminterminierte kurze Oligomere mit Amid- oder Esterstrukturen mit Molekulargewichten nicht über 3000 unter schonenden Bedingungen so miteinander zur Reaktion gebracht werden, daß diese segmentierte Struktur erhalten bleibt.

Gegenstand der Erfindung sind daher blockartig aufgebaute Polyesteramide mit Amid- oder Esterstruktur, die aus folgenden Monomeren aufgebaut werden können:

- aliphatische Dialkohole mit vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol oder cycloaliphatische Diole wie Cyclohexandimethanol, und/oder
- aliphatische Dicarbonsäure mit vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure u. a., auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl-, Ethyl- usw.), und/oder
- aromatische Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure u. a., auch in der Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl-, Ethyl- usw.), und/oder
- Hydroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 2 bis 12 C-Atomen, Lactone wie Caprolacton u. a., und/oder
- Aminoalkohole mit vorzugsweise 2 bis 12 C-Atomen wie Ethanolamin, Propanolamin usw., und/oder
- cyclische Lactame wie ϵ -Caprolactam oder Laurinlactam usw., und/oder
- ω -Aminocarbonsäuren wie Aminocaprinsäure usw., und/oder
- Mischungen (1 : 1 Salze) aus Dicarbonsäuren mit vorzugsweise 2 bis 12 C-Atomen wie Adipinsäure, Bernsteinsäure, Terephthalsäure usw. und Diaminen mit vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen im Alkylrest wie Hexamethyldiamin, Diaminobutan usw.

wobei die Polyesteramide durch Polykondensation eines hydroxyl-, säure- oder esterterminierten Esterblocks und eines aminosäure- oder esterterminierten Amidblocks erhältlich sind und wobei der Estergehalt des Polyesteramids von 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% und der Amidgehalt 80 bis 20, vorzugsweise 70 bis 30 Gew.-% beträgt.

Bevorzugt werden bei der Synthese der Polyesteramide Caprolactam bzw. AH-Salz oder Gemische davon mit Butandiol und/oder Diethylenglykol und Terephthalsäure(ester) und Adipinsäure(ester) eingesetzt.

Die hergestellten kurzen Blöcke aus Amid- bzw. Estereinheiten werden nach bekannten polymerchemischen Methoden durch Wahl der Monomerzusammensetzung aus den Monomeren hergestellt. Beispielsweise kann man aus 3 mol Adipinsäure und 2 mol Hexamethyldiamin einen Polyamid-Block mit dem Molekulargewicht 598 mit Säureendgruppen herstellen.

Ebenso ist es möglich, aus 2 mol Adipinsäure und 3 mol Butandiol einen Polyesterblock mit dem Molekulargewicht 490 herzustellen. Setzt man nun diese beiden Blöcke im stöchiometrischen Verhältnis miteinander um, so erhält man blockartig aufgebaute Polyesteramide mit kurzen Amid- und Estersegmenten, die den biologischen Abbau nicht stören.

Bei der Herstellung der kurzen Blöcke bzw. auch der Polyesteramide kann man geeignete Katalysatoren zur Katalyse der Veresterungs- bzw. Amidierungsreaktion einsetzen. Dazu gehören z. B. Titanverbindungen für die Veresterungen bzw. Phosphorverbindungen für die Amidierungsreaktionen. Diese Katalysatoren entsprechen dem Stand der Technik. Sie dürfen aber hinterher nicht die Verwendung des abbaubaren Polymeren im Kompost beeinträchtigen und dürfen nicht die biologische Abbaubarkeit stören. Deshalb wird auf Katalysatoren auf Basis von Schwermetallen wie Antimon oder Blei z. B. ganz verzichtet.

Die so hergestellten Polyesteramide sind vollständig biologisch abbaubar und kompostierbar gemäß der DIN 54 900 und weisen sehr gute mechanische Eigenschaften auf.

Als enzymatisch abbaubar wird die Eigenschaft eines Polymers bezeichnet, durch Enzyme abgebaut zu werden. Dabei werden die Bindungen, durch die die Polymerbausteine miteinander verknüpft sind, gespalten. Als Abbauprodukte entstehen die Monomere des Polymers und deren Oligomere. Der enzymatische Abbau des Polymers führt zu einer Verringerung dessen Molekulargewichtes. Der enzymatische Abbau unterscheidet sich vom biologischen Abbau dadurch, daß er in der Regel nicht zu natürlich vorkommenden Stoffwechselprodukten führt.

Als Enzyme, die die biologisch abbaubaren Polymere abbauen, sind prinzipiell all jene einsetzbar, die die im Polymer enthaltenen Bindungen spalten können. Bei der Auswahl der Enzyme ist darauf zu achten, daß diese in der Lage sind, das Polymer schnell und vollständig abzubauen. Der Abbau wird in einer wäßrigen Lösung durchgeführt, die gepuffert sein kann. Der pH-Wert kann zwischen 3 und 11 liegen, bevorzugt liegt er zwischen 5 und 9 und besonders bevorzugt zwischen 6 und 8. Die Temperatur, bei der der enzymatische Abbau durchgeführt wird, kann zwischen 5 und 95°C liegen, bevorzugt liegt sie zwischen 20 und 70°C und besonders bevorzugt zwischen 30 und 50°C.

Folgende Puffer sind beispielsweise erfindungsgemäß einsetzbar: Citrat, Acetat, Phosphat, Formiat, Carbonat, Trishydroxymethylaminomethat, Triethanolamin, Imidazol, Oxalat, Tartrat, Fumarat, Maleinat, Phthalat, Succinat, Ethylendiamin sowie Gemische mehrerer von ihnen. Bevorzugt werden Acetat, Phosphat und Citrat als Puffer eingesetzt.

Man geht dabei so vor, daß Enzym und Polymer der wäßrigen Lösung zugesetzt werden. Das biologisch abbaubare Polymer kann als Film, Folie oder Granulat zugesetzt werden. Formkörper können als Ganzes oder zerkleinert zugesetzt werden. Beschichtete oder verklebte Materialien oder Materialien, bei denen mit biologisch abbaubaren Polymeren Beschichtungen aufgetragen wurden oder Verklebungen erzeugt wurden wie beispielsweise Papier oder Pappe sowie beschichtetes Papier oder beschichtete Pappe können als Ganzes oder zerkleinert der enzymhaltigen Lösung zugesetzt werden.

Weiter kann man die wäßrige enzymhaltige Lösung durch

Aufsprühen auf die abzubauen Beschichtung oder den abzubauen Formkörper auftragen oder aufsprühen.

Als Enzyme können lipolytische und/oder proteolytische Enzyme eingesetzt werden.

Als lipolytische Enzyme werden im Sinne dieser Erfindung Lipasen, Cutinasen, Esterasen, Phospholipasen und Lysophospholipasen bezeichnet. Die lipolytischen Enzyme stammen bevorzugt aus Mikroorganismen. Insbesondere stammen sie aus Bakterien, Pilzen oder Hefen. Weiter können die lipolytischen Enzyme auch pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sein.

Als proteolytische Enzyme werden im Sinne dieser Erfindung Proteasen bezeichnet. Bevorzugt stammen diese aus Bakterien der Gattung Bacillus, besonders bevorzugt eignen sich Proteasen der Organismen Bacillus alcalophilus und Bacillus licheniformis. Sie können auch aus Pilzen oder Pflanzen stammen.

Erfindungsgemäß ist der gemeinsame Einsatz von lipolytischen und proteolytischen Enzymen sowie lipolytischen Enzymen unterschiedlicher Spezifität, der zu synergistischen Effekten führen kann. Weiter ist der Zusatz von Metallionen wie beispielsweise Natrium- oder Calciumionen, die die enzymatische Abbaubarkeit beschleunigen, erfindungsgemäß. Weiter ist der Zusatz von Hilfsmitteln wie anionischen oder nichtionischen Tensiden wie beispielsweise sek. Alkoholethoxylate erfindungsgemäß.

Kompostierbarkeit ist die Eigenschaft eines polymeren Werkstoffes, während eines Kompostierungsprozesses biologisch abgebaut zu werden. Um als kompostierbar zu gelten, muß über Standardmethoden nachgewiesen werden, daß der polymere Werkstoff in einem Kompostierungssystem biologisch abgebaut werden kann und qualitativ einwandfreier Kompost erzeugt werden kann (nach DIN 54 900).

Der biologische Abbau eines Werkstoffes ist ein durch biologische Aktivität verursachter Vorgang, der unter Veränderung der chemischen Struktur des Materials zu natürlich vorkommenden Stoffwechselendprodukten führt (nach DIN 54 900).

Ein polymerer Werkstoff ist bioabbaubar, wenn alle organischen Bestandteile einem vollständigen biologischen Abbau unterliegen, der in genormten Verfahren bestimmt wird (nach DIN 54 900).

Die erfindungsgemäßen Mischungen können zusätzlich von 0 bis 80 Gew.-% an üblichen Zusatzstoffen enthalten, beispielsweise anorganische Füll- bzw. Verstärkungsstoffe (z. B. Glas-, Kohlenstoffasern) und mineralische Füllstoffe (beispielsweise Talkum, Glimmer, Kreide, Kaolin, Wollastonit, Gips, Quarz, Dolomit u. a. m.), UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmente, Farbstoff, Nukleiermittel, Kristallisationsbeschleuniger bzw. -verzögerer, Fließhilfsmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel.

Die erfindungsgemäßen Polyesteramide können weiterhin 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% an Verzweigern enthalten. Diese Verzweiger können z. B. trifunktionelle Alkohole wie Trimethylolpropan oder Glycerin, tetrafunktionelle Alkohole wie Pentaerythrit, trifunktionelle Carbonsäuren wie Citronensäure oder auch tri- oder tetrafunktionelle Hydroxycarbonsäuren sein.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung eines hydroxylterminierten Oligoester-Blocks mit einem Molekulargewicht von 490

292 g (2 mol) Adipinsäure und 270 g (3 mol) Butandiol

werden zusammen unter Stickstoff auf 250°C erhitzt. Nach 1 h wird Wasserstrahlvakuum angelegt und nach 2,5 h Ölpumpenvakuum. Man destilliert Wasser ab. Nach 4 h Polykondensationszeit erhält man ein farbloses Wachs mit einer Hydroxylzahl von 21.

Beispiel 2

Herstellung eines esterterminierten Oligoester-Blocks mit einem Molekulargewicht von 1038

696 g (4 mol) Adipinsäuredimethylester und 270 g (3 mol) Butandiol werden zusammen unter Stickstoff auf 250°C erhitzt. Nach 1 h wird Wasserstrahlvakuum angelegt und nach 2,5 h Ölpumpenvakuum. Man destilliert Methanol ab. Nach 4 h Polykondensationszeit erhält man ein farbloses Wachs.

Beispiel 3

Herstellung eines esterterminierten Amidblocks mit einem Molekulargewicht von 626

522 g (3 mol) Adipinsäuredimethylester und 180 g (2 mol) Hexamethyldiamin werden zusammen unter Stickstoff auf 250°C erhitzt. Nach 1 h wird Wasserstrahlvakuum angelegt und nach 2,5 h Ölpumpenvakuum. Man destilliert Methanol ab. Nach 3 h Polykondensationszeit erhält man ein farbloses Wachs.

Beispiel 4

Herstellung eines aminotermierten Amidblocks mit einem Molekulargewicht von 568

292 g (2 mol) Adipinsäure und 348 g (3 mol) Hexamethyldiamin werden zusammen unter Stickstoff auf 250°C erhitzt. Nach 1 h wird Wasserstrahlvakuum angelegt und nach 2,5 h Ölpumpenvakuum. Man destilliert Wasser ab. Nach 3 h Polykondensationszeit erhält man ein farbloses Wachs.

Beispiel 5

Herstellung eines Polyesteramids aus den Einzelblöcken

626 g (1 mol) esterterminierter Amidblock gemäß Beispiel 3 und 490 g (1 mol) hydroxylterminierter Esterblock gemäß Beispiel 1 werden zusammen unter Stickstoff auf 190°C erhitzt. Nach 1 h wird Wasserstrahlvakuum angelegt und nach 2,5 h Ölpumpenvakuum. Man destilliert Methanol ab. Nach 7 h Polykondensationszeit erhält man ein farbloses Polymer mit einem Schmelzpunkt von 136°C. Das erhaltene Polymer zeigt gute mechanische Eigenschaften und ist biologisch abbaubar nach DIN 54 900.

Patentansprüche

1. Blockartig aufgebaute Polyesteramide mit Amid- oder Esterstruktur, die folgende Monomere enthalten:

- aliphatische Dialkohole oder cycloaliphatische Diole und/oder
- aliphatische Dicarbonsäure auch in Form ihrer jeweiligen Ester und/oder
- aromatische Dicarbonsäuren auch in der Form ihrer jeweiligen Ester und/oder
- Hydroxycarbonsäuren, Lactone und/oder
- Aminoalkohole und/oder
- cyclische Lactame und/oder

- ω -Aminocarbonsäuren und/oder
- Mischungen (1 : 1 Salze) aus Dicarbonsäuren und Diaminen,

wobei die Polyesteramide durch Polykondensation eines hydroxyl-, säure- oder esterterminierten Esterblocks und eines aminosäure- oder esterterminierten Amidblocks erhältlich sind und wobei der Estergehalt des Polyesteramids zwischen 20 und 80 Gew.-% und der Amidgehalt 80 bis 20 Gew.-% beträgt.

2. Polyesteramide gemäß Anspruch 1, die durch Polykondensation eines Gemisches von 2 oder mehr hydroxyl-, säure- oder esterterminierten Esterblocks und eines Gemisches von 2 oder mehr eines amino-, säure- oder esterterminierten Amidblocks entstanden sind.

3. Verwendung der Polyesteramide gemäß Anspruch 1 und 2 zur Herstellung von Folien, Spritzgußartikeln, Vliesen, Fasern oder Schäumen.

4. Filme, Folien, Spritzgußartikel, Vliese, Fasern und Schäume, hergestellt aus Polyesteramiden gemäß Anspruch 1 und 2.

25

30

35

40

45

50

55

60

65